

スチレンオキシドとp-ニトロフェニルジスルフィドとの陰極定電流電解反応

著者	佐藤 正紀, 山本 卓三
雑誌名	日本歯科大学紀要. 一般教育系
巻	21
ページ	95-104
発行年	1992-03-20
URL	http://doi.org/10.14983/00000396



スチレンオキシドと p-ニトロフェニルジスルフィドとの陰極定電流電解反応

Cathodic Reactions of Galvanostatic Electrolysis of Styrene Oxide
with p-Nitrophenyl Disulfide

歯学部 佐藤 正 紀

東京理科大学理学部化学科 山 本 卓 三

Masanori SATO

Department of Chemistry, The Nippon Dental University,
Fujimi, Chiyoda-ku, Tokyo 102, JAPAN

Takuzo YAMAMOTO

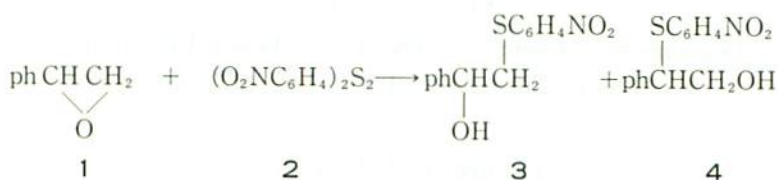
Department of Chemistry, Faculty of Science, Science University of Tokyo,
Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162, JAPAN

(1991 年 11 月 28 日 受理)

電解反応は基質と作用電極との間で電子の授受を行わすことを目的とする。そのため、対極で起こる反応や生成する物質によって目的反応が影響を受けない電解槽を使用する場合がある。その場合、一般に用いられている電解槽は、陽極室と陰極室を隔膜（ガラスフィルター）で仕切った二室型電解槽である。隔膜付き二室型電解槽は溶媒—支持塩系からなる電解液を通電すると、陰極室と陽極室は、それぞれ電極近傍で発生する電解塩基、電解酸が、過剰になるため塩基性溶液と酸性溶液とになる。この電解塩基および電解酸は、通電中に陽イオンまたは陰イオンの電子移動が起こる電位に達すると発生するものと考えられている。また、有機化合物の直接電解還元で生ずるアニオンラジカルやアニオン等も広義での電解塩基¹⁾とみなす場合がある。発生した電解塩基・酸は電解溶媒で溶媒和されるため、用いる溶媒および支持塩の種類によって電解塩基・酸の強さが異なるものと考え

られる。本実験では、電解塩基を種々の電解系（溶媒—支持塩—電極）で隔膜付き二室型電解槽を用いて発生させ、塩基触媒としてスチレンオキシド(1)とp-ニトロフェニルジスルフィド(2)との反応に適用した。そして、各電解系のもとで発生する電解塩基が上記反応におよぼす影響を、その生成物の電流効率と選択性について比較検討した。

電解反応系の設計には、プロトン溶媒としてメタノール (MeOH)、エタノール (EtOH)、n-プロパノール (n-PrOH) を、非プロトン溶媒としてアセトニトリル (MeCN)、ニトロメタン (MeNO₂)、アセトン (Me₂CO)、N,N-ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルスルホキシド (DMSO) を、支持塩として過塩素酸リチウム、過塩素酸テトラ n-ブチルアンモニウム (TBAP) を、電極として炭素、白金、鉛、亜鉛を用いた。その結果、本反応の主生成物として1-フェニル-2-p-ニトロフェニルチオエタノール(3)と2-フェニル-2-p-ニトロフェニルチオエタノール(4)を得た。



電解塩基の発生量と通電量との間には Faraday の法則が成立するものとして、定電流電解法を適用した。電流密度の設定は、通電開始時の電極電位が各電解系の電位窓と見なせる電位-1.0~-1.8 v (vs. Ag/AgCl) で得られる電流密度約 2 mA/cm² とした。また、上記電流密度の通電が端子間電圧 30 v を超える場合は、初期端子間電圧 25~30 v で得られる電流密度とした。

結果と考察

プロトン溶媒—支持塩—電極系電解反応の化合物 3 と 4 の電流効率、total 電流効率、陰極電流密度、初期端子間電圧、通電時間を 1 表に示した。

MeOH を用いた場合、total 電流効率の良い系は LiClO₄—鉛系である。MeOH—LiClO₄ 系の total 電流効率は、金属電極が炭素電極より良い値を示した。また、上記系は各電極とも化合物 4 の選択率が高い。ことに LiClO₄—鉛系は化合物 4 の選択的反応を目的とする場合に適用できるものと考えられる。一方、MeOH—TBAP 系の電極材の違いは、total 電流効率および化合物 3 と 4 の選択率に大きな差を示さなかった。同支持塩

1 表

溶媒	支持塩	電極	電流効率 $\times 10^4$ mmol/coulomb			陰極 電流密度 mA/cm ²	初期端子 間電圧 V	通電時間 h
			化合物 3	化合物 4	total			
MeOH	LiClO ₄	炭素	4.7	11.2	15.9	2.10	4.2	3.6
		白金	8.7	12.5	21.2	2.14	4.8	3.6
		鉛	8.9	17.2	26.1	2.14	6.3	3.3
		亜鉛	7.3	10.6	17.9	2.14	5.0	2.2
EtOH	LiClO ₄	炭素	11.3	11.1	22.4	2.10	8.1	3.6
		白金	9.7	12.7	22.4	2.14	10.1	3.6
		鉛	12.5	14.4	26.9	2.14	13.6	3.1
		亜鉛	7.5	9.5	17.0	2.14	14.6	3.1
n-PrOH	LiClO ₄	炭素	12.8	16.7	29.5	2.10	19.0	2.9
		白金	12.4	15.8	28.2	2.14	17.3	3.6
		鉛	13.5	13.6	27.1	2.14	15.2	3.0
		亜鉛	8.4	10.1	18.5	2.14	20.0	3.1
MeOH	TBAP	炭素	10.0	12.8	22.8	2.10	12.9	3.6
		白金	12.0	12.3	24.3	2.14	11.3	3.6
		鉛	12.3	12.5	24.8	2.14	12.7	3.4
		亜鉛	11.3	10.4	21.7	2.14	13.3	3.4
EtOH	TBAP	炭素	24.6	26.3	50.9	1.41	26.4	2.8
		白金	17.4	12.9	30.3	2.14	27.0	3.0
		鉛	11.7	11.5	23.2	2.14	23.9	2.6
		亜鉛	18.1	12.6	30.7	1.83	30.0	2.7
n-PrOH	TBAP	炭素	46.2	36.1	82.3	0.70	27.1	3.5
		白金	44.9	35.4	80.3	0.86	25.1	3.6
		鉛	45.9	33.1	79.0	0.71	25.9	3.8
		亜鉛	44.3	32.5	76.8	0.71	28.1	3.3

は LiClO₄ を支持塩とした場合より、total 電流効率の面で一般に良好であるとともに電極材の違いによる差が小さいことから、本反応に効果的な支持塩と思われる。

EtOH を用いた場合、最も良い total 電流効率を示した系は TBAP—炭素系である。同系は化合物 3 と 4 をほぼ同じ割合で生成した。EtOH—TBAP 系は電極材の違いにより total 電流効率に比較的大きい差を生じるが、同溶媒—LiClO₄ 系とした場合より各電極（鉛電極を除く）とも良い total 電流効率を示した。EtOH—LiClO₄ 系に亜鉛電極を使用した場合、自己規制電位は本溶媒中最も低い電位を示した。しかし、同系は total 電流効率の低下を招くことから、EtOH—LiClO₄ 系での低電位電解は本反応に適さないものと考えられる。

n-PrOH を用いた場合、最も total 電流効率の良い系は TBAP—炭素系である。n-PrOH—TBAP 系はいずれの電極を用いても、すぐれた電流効率で化合物 3 と 4 を得ることができる。同系は各電極とも化合物 3 を化合物 4 より高い電流効率で生成した。一

方, LiClO_4 を支持塩とした場合, 化合物 **3** と **4** の電流効率は鉛電極のみ両化合物ともに同じ値を示すが, 他の電極材はいずれも化合物 **3** より化合物 **4** の値がやや高い。従って, 本溶媒を用いた場合, 化合物 **3** と **4** の選択率は支持塩の違いによる影響を比較的大きく受けていることがわかる。なお, $n\text{-PrOH-TBAP}$ 系の電気伝導性は低い, 本反応に最も効果的な電解系として適用できる。

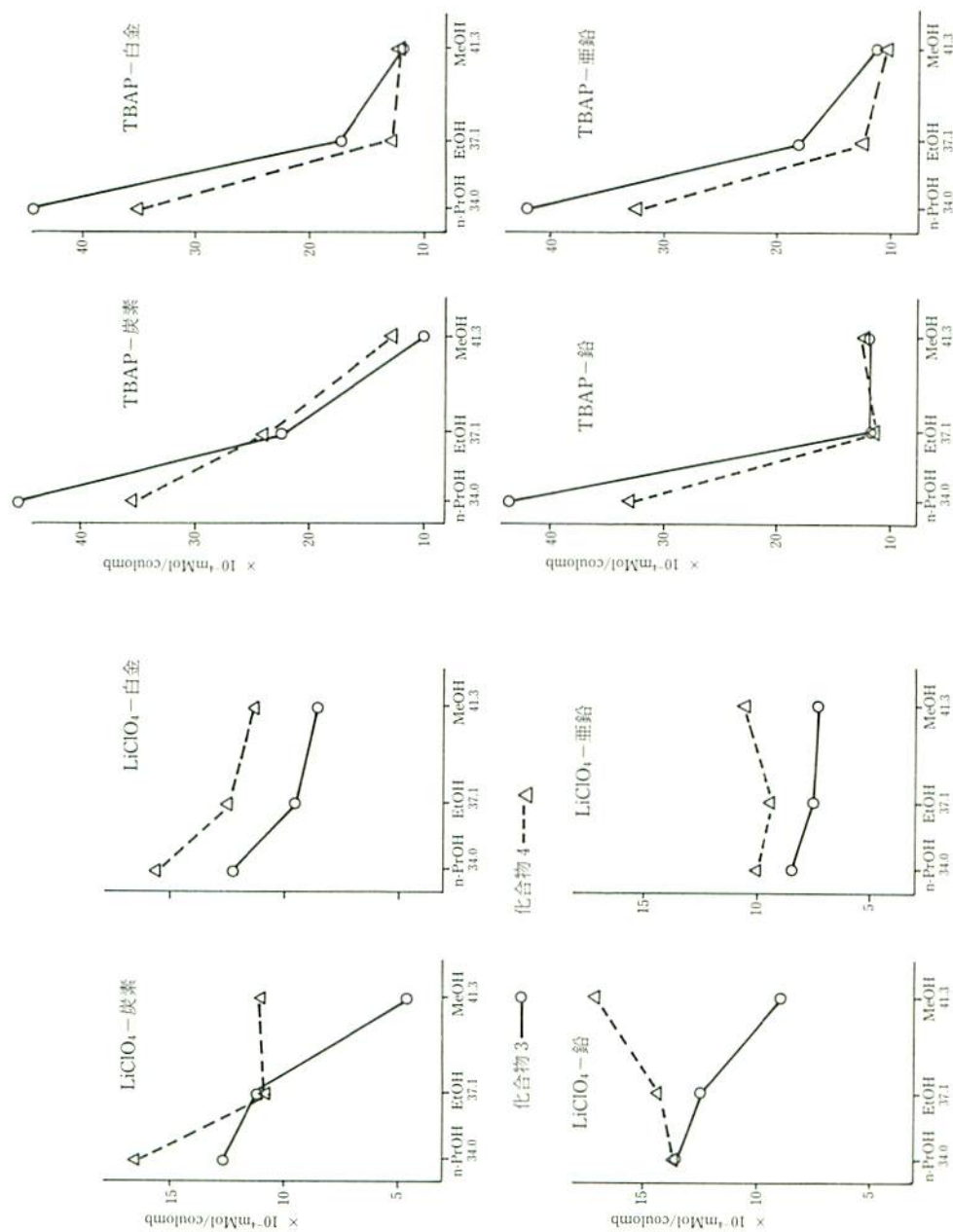
各支持塩—電極のもとで, 溶媒のプロトン性の尺度となるアクセプター数²⁾ (AN) と化合物 **3** と **4** の電流効率との関係を 1 図に示した。

LiClO_4 —炭素および白金系は, 溶媒の AN 値が大きくなるにつれて total 電流効率は減少する。 LiClO_4 —鉛系は, AN 値の異なる 3 種類の溶媒とも total 電流効率はほぼ一定であるが, 化合物 **3** と **4** の電流効率は, 溶媒の AN 値の増大とともに前者の減少と後者の増加が顕著に示された。一方, TBAP —各電極系の化合物 **3** と **4** の電流効率は, 溶媒の AN 値が大きくなるにつれて減少する傾向が見られる。また, 同支持塩に AN 値の大きい MeOH を用いた場合, 各電極とも化合物 **3** と **4** の電流効率がほぼ同程度の値を示していることから, MeOH-TBAP 系の電極材の違いは本反応に影響をほとんど与えていないことがわかる。

以上のことから, 本反応の total 電流効率を高めるには, プロトン性の小さい溶媒が効果的である。また, LiClO_4 より還元電位の高い TBAP を支持塩に用いることにより, さらに total 電流効率を高めることができる。一般に電解塩基は支持塩に依存している場合が多い。そのため陽イオンの還元電位の高い支持塩が電解塩基を発生しやすい。発生した電解塩基が溶媒和する場合, AN 値の大きい溶媒は溶媒和度が大きく, その結果安定化し塩基としての働きが弱められるものと考えられる。一方, AN 値の小さい溶媒は電解塩基との溶媒和度が小さく, 基質に塩基としての効果を高めるものと考えられる。すなわち, $n\text{-PrOH-TBAP}$ 系を用いることにより, 本反応を最も効果的に行うことができる。なお, 電極材の違いは自己規制電位に見られ, 亜鉛を電極とした自己規制電位は他の電極材の示す電位より低い電位を示した。これは亜鉛の水素過電圧が大きいことから生じたものと考えられるが, 自己規制電位と本反応との明確な関係は認められなかった。

非プロトン溶媒—支持塩—電極系電解反応の化合物 **3** と **4** の電流効率, total 電流効率, 陰極電流密度, 初期端子間電圧, 通電時間を 2 表に示した。

MeCN を用いた場合, TBAP —亜鉛系が最も良い total 電流効率を示した。本溶媒— TBAP 系は化合物 **3** の選択率が比較的高く, その選択性が最も顕著に認められるのは, 炭素を電極とした系である。一方, MeCN-LiClO_4 系は各電極とも化合物 **3** と **4** を生成しなかった。なお, これらの系の自己規制電位は通電 (1 時間) 後に著しい電位降下を示



2 表

溶媒	支持塩	電極	電流効率 $\times 10^4$ mmol/coulomb			陰 極 電流密度 mA/cm ²	初期端子 間電圧 V	通電時間 h
			化合物 3	化合物 4	total			
MeCN	LiClO ₄	炭素	0	0	0	2.10	4.8	3.6
		白金	0	0	0	2.14	7.2	3.6
		鉛	0	0	0	2.14	7.0	4.2
		亜鉛	0	0	0	2.14	7.8	3.5
MeNO ₂	LiClO ₄	炭素	0	0	0	2.10	17.8	2.6
		白金	0	0	0	2.14	14.0	3.6
		鉛	0	0	0	2.14	14.6	3.0
		亜鉛	0	0	0	2.14	14.0	3.5
Me ₂ CO	LiClO ₄	炭素	16.1	4.6	20.7	2.10	5.5	3.6
		白金	12.2	9.5	21.7	2.14	5.0	3.6
		鉛	6.2	1.9	8.1	2.14	5.7	3.8
		亜鉛	8.0	3.0	11.0	2.14	8.7	3.8
DMF	LiClO ₄	炭素	4.4	2.7	7.1	2.10	5.2	3.6
		白金	3.0	0	3.0	2.14	6.0	3.6
		鉛	3.0	4.3	7.3	2.14	9.0	3.1
		亜鉛	0.6	0	0.6	2.14	9.8	3.1
DMSO	LiClO ₄	炭素	2.7	1.5	4.2	2.10	8.8	3.6
		白金	3.0	6.3	9.3	2.14	9.5	3.2
		鉛	3.2	6.9	10.1	2.14	9.2	3.1
		亜鉛	0.4	0	0.4	2.14	10.2	3.9
MeCN	TBAP	炭素	15.8	1.9	17.7	2.10	5.8	2.7
		白金	8.2	1.7	9.9	2.14	5.7	3.1
		鉛	9.2	4.5	13.7	2.14	5.1	3.0
		亜鉛	23.0	4.8	27.8	2.14	5.3	2.6
MeNO ₂	TBAP	炭素	7.6	4.4	12.0	2.10	5.9	3.1
		白金	13.2	6.2	19.4	2.14	6.3	3.2
		鉛	11.2	3.4	14.6	2.14	6.0	3.4
		亜鉛	11.3	5.8	17.1	2.14	9.0	3.0
Me ₂ CO	TBAP	炭素	4.5	7.7	12.2	2.10	6.7	3.0
		白金	5.5	5.5	11.0	2.14	6.8	3.3
		鉛	9.9	3.0	12.9	2.14	9.0	2.8
		亜鉛	6.0	3.2	9.2	2.14	10.0	3.4
DMF	TBAP	炭素	0.8	2.7	3.5	2.10	10.3	3.4
		白金	3.7	5.5	8.2	2.14	10.9	3.3
		鉛	2.9	3.6	6.5	2.14	11.2	3.5
		亜鉛	5.7	4.9	10.6	2.14	8.1	3.4
DMSO	TBAP	炭素	14.7	8.5	23.2	2.10	14.0	2.8
		白金	4.4	4.8	9.2	2.14	12.6	3.5
		鉛	4.4	4.3	8.7	2.14	12.5	3.2
		亜鉛	9.8	4.7	14.5	2.14	13.0	3.2

した。MeCN-LiClO₄系の負側電位窓範囲は-3.35 V³⁾ (vs. Ag/AgCl) であることから、上記系の示した自己規制電位-3.0 V はほぼ電位窓内とすることができる。しかし、本反応の電解系としての働きを得ることができなかった。

MeNO₂を用いた場合、total 電流効率の良い系はTBAP-白金系である。TBAPを支持塩とした各電極系は化合物**3**と**4**を約2:1の割合で生成した。一方、本溶媒-LiClO₄系は化合物**3**と**4**を生成しなかった。また、本溶媒-LiClO₄系は、前号⁴⁾に報告したジベンジルジスルフィドとスチレンオキサイドとの陰極電解反応においても生成物が得られず、電解系としての働きを示さなかった。従って、同系は本反応を目的とする電解系として適用できないものと考えられる。

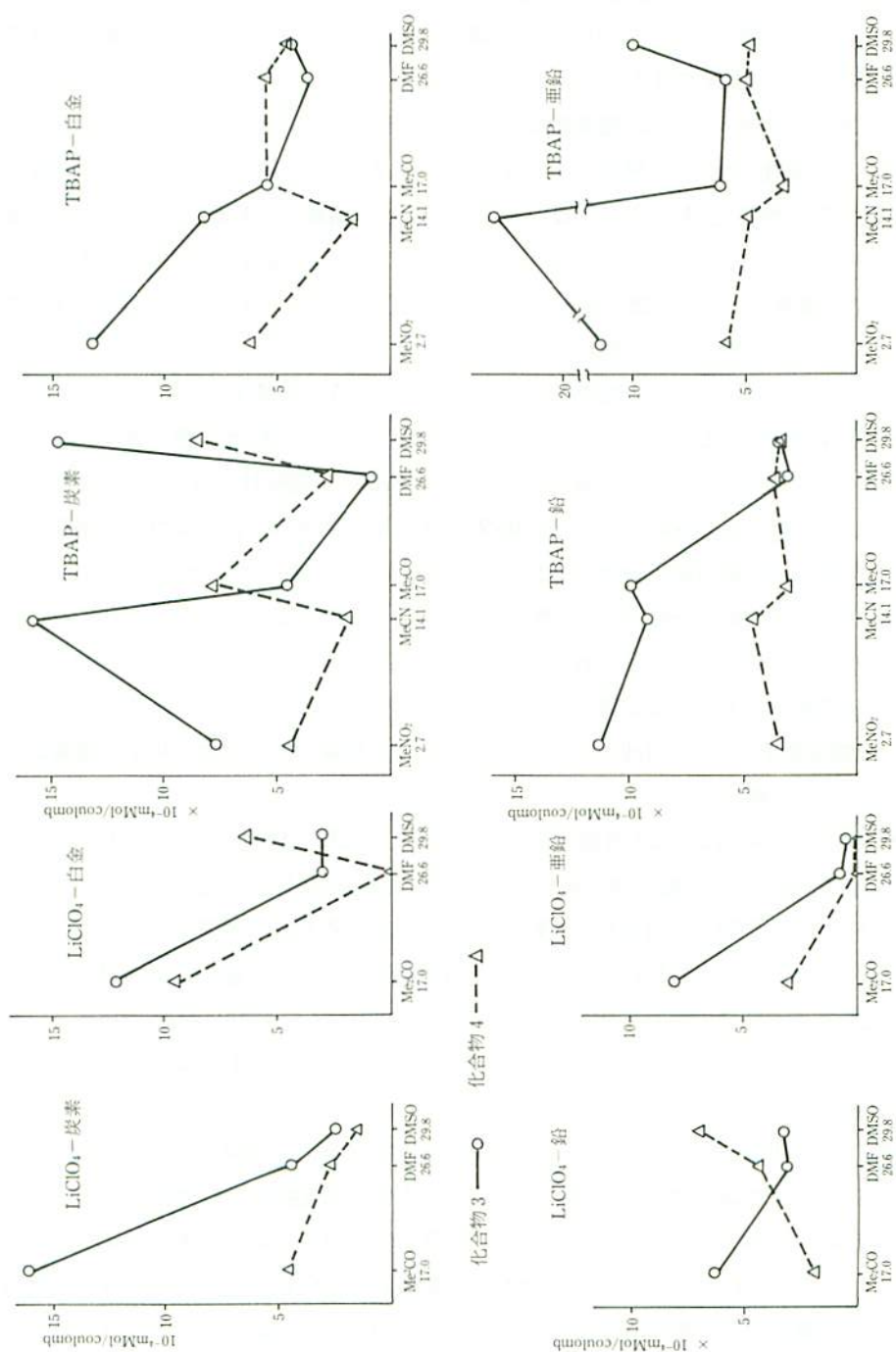
Me₂COを用いた場合、total 電流効率の良い系はLiClO₄-炭素および白金系である。同支持塩は各電極とも低い自己規制電位-3.0 V で進行し、化合物**3**の選択率を高くしている。TBAPを支持塩とした各電極系のtotal 電流効率は、電極材の違いによる差をほとんど示さなかった。同支持塩による化合物**3**と**4**の電流効率は、鉛および亜鉛電極は前者の、炭素電極は後者の電流効率がそれぞれ上回っている。従って、本溶媒-TBAP系の電極材の違いは生成物の選択性に影響を与えていることがわかる。

DMFを用いた場合、TBAP-各電極系の自己規制電位はほぼ電位窓内を示すが、LiClO₄-各電極系は大きく電位降下を生じ電位窓限界付近に達する。しかし、両支持塩系のtotal 電流効率はいずれも低く、本溶媒を用いた電解系は本反応に作用する電解塩基を得にくいものと考えられる。

DMSOを用いた場合、total 電流効率の良い系はTBAP-炭素系である。TBAP-亜鉛系も比較的良好なtotal 電流効率を示した。両系は共に化合物**3**の電流効率がすぐれている。これに対しTBAP-白金および鉛系は化合物**3**と**4**をほぼ等量生成するが、その電流効率は低い。一方、DMSO-LiClO₄系は各電極とも電位窓を超える低い電位と低いtotal 電流効率を示すことから、本反応系として適用性の小さいものと考えられる。

各支持塩-電極系のもとで、溶媒のドナー数²⁾ (DN) と化合物**3**と**4**の電流効率との関係を2図に示した。

支持塩にTBAPを選定した場合、本実験に用いた非プロトン溶媒は、一般にDN値の小さい溶媒が化合物**3**の選択率を高くしている。また、同支持塩-各電極系とも化合物**3**の電流効率は、溶媒のDN値の違いによる影響を化合物**4**の電流効率より比較的大きく受けていることがわかる。一方、LiClO₄-各電極系もDN値の小さい溶媒は化合物**3**の電流効率を概ね高める傾向を示した。しかし、LiClO₄を支持塩としてMeNO₂およびMeCNを溶媒とした系は、いずれの電極を用いても化合物**3**と**4**を得ることができず、



溶媒の DN 値と本反応との明確な関係は認められなかった。

LiClO_4 は種々の溶媒に対し、負側の電位窓を広くする支持塩とされている。しかし、低い自己規制電位を示す LiClO_4 系より、比較的高い電位を示す TBAP 系が本反応に効果的であることがわかる。このことはプロトン溶媒で得られた結果と一致した。しかし、溶媒-TBAP 系で発生する電解塩基を本反応に適用する場合、非プロトン溶媒よりプロトン溶媒が適している。さらに、AN 値の小さいプロトン溶媒を用いることにより、本反応をより効果的に行うことができる。また、電極材質の違いによる total 電流効率への影響も小さいことから、プロトン溶媒を用いた電解系で発生する電解塩基の適用性が広いことがわかる。

実 験

融点は未補正である。IR スペクトルは日立製赤外分光機 285 で測定した。 ^1H -NMR スペクトルは日本電子製 JEOL JNM PMX-61 si を使い、TMS を内部標準として CDCl_3 中で測定した。試薬類は市販の特級試薬をそのまま用いた。定電流電解はポテンショスタット/ガルバノスタット（北斗電工製 HA-301）、参照電極は銀/塩化銀電極（東亜電波製）を、塩橋は飽和 KCl 寒天ゲルを使用した。電解用セルは径 30 mm、長さ 80 mm のガラス製容器 2 個を隔膜（グラスフィルター）で仕切った H 型を用いた。作用電極は炭素棒、白金、鉛、亜鉛板を、対極は炭素棒を用い端子間距離 60 mm にセットした。電解溶液は支持塩を約 0.4 mol/l に調整し、化合物 **1** と **2** を陰極槽に入れ、アルゴンを通気し室温で定電流電解を行った。反応停止後、溶液を水にあげ、エーテル抽出し溶液を留去後、生成物をカラムクロマトグラフィー（ワコーゲル C-200、展開溶媒：クロロホルム）により単離精製した。

1-フェニル-2-p-ニトロフェニルチオエタノール(**3**): 黄色結晶: mp $85\sim 86^\circ\text{C}$: IR (KBr) 3320 cm^{-1} (OH), $1575, 1340\text{ cm}^{-1}$ (NO_2): ^1H -NMR (CDCl_3) δ 2.84 (s, 1 H), δ 3.32 (d, $J=6.0\text{ Hz}$, 2 H), δ 4.88 (t, $J=6.0\text{ Hz}$, 1 H), δ 7.27~8.15 (m, 9 H)。

2-フェニル-2-p-ニトロフェニルチオエタノール(**4**): 黄色液状: IR (KBr) 3400 cm^{-1} (OH), $1575, 1340\text{ cm}^{-1}$ (NO_2): ^1H -NMR (CDCl_3) δ 2.52 (t, $J=7.0\text{ Hz}$, 1 H), δ 3.98 (t, $J=7.0\text{ Hz}$, 2 H), δ 4.51 (t, $J=7.0\text{ Hz}$, 1 H), δ 7.27~8.16 (m, 9 H)。

謝 辞

本研究を行うに当り適切なるご指導を賜りました薩摩林貞美教授および傘孝之助教授に感謝の意を表します。

文 献

- 1) 鳥居滋, 化学と工業 **43**, 12, 1985 (1990)。
- 2) V. Gutmann 著, 大瀧仁志, 岡田 勲訳, ドナーとアクセプター, 学会出版センター, 22 (1986)。
- 3) 逢坂哲彌, 小山 昇, 大坂武男, 電気化学—基礎測定マニュアル, 講談社, 32 (1989)。
- 4) 佐藤正紀, 友常 裕, 日本歯科大学紀要 **20** 号, 71 (1991)。